

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2731562号

(45) 発行日 平成10年(1998) 3月25日

(24) 登録日 平成9年(1997) 12月19日

(51) Int. CL ⁴	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
B 0 1 J 27/22A			B 0 1 J 27/22A	Z
B 0 1 D 53/86			37/14	
B 0 1 J 37/14			B 0 1 D 53/86	C

請求項の数3 (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願昭63-334147
(22) 出願日 昭和63年(1988) 12月29日
(65) 公開番号 特開平2-180641
(43) 公開日 平成2年(1990) 7月13日

(73) 特許権者 999900000
イビデン株式会社
岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
(72) 発明者 大綱 義英
岐阜県大垣市河岡町3丁目200番地 イ
ビデン株式会社河岡工場内
(72) 発明者 山内 英俊
岐阜県大垣市河岡町3丁目200番地 イ
ビデン株式会社河岡工場内
(74) 代理人 弁理士 恩田 博宣

審査官 新居田 知生

(56) 参考文献 特開 昭62-45344 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 触媒担体及びその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 予めハニカム状に形成した多孔質炭化珪素焼結体を酸化雰囲気にて所定温度で加熱することにより、この焼結体の孔部内面において前記焼結体の炭化珪素の一部を酸化して触媒担持用のシリカ膜を形成することを特徴とする触媒担体の製造方法。

【請求項2】 ハニカム状に形成された多孔質炭化珪素焼結体の孔部内面に触媒担持用のシリカ膜が形成され、そのシリカ膜を含む多孔質炭化珪素焼結体の酸素濃度は0.005wt%から2wt%であることを特徴とする触媒担体。

【請求項3】 前記シリカ膜を含む多孔質焼結体中の酸素は炭化珪素結晶の表層部に存在することを特徴とする請求項2に記載の触媒担体。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

2

この発明はディーゼルエンジン等の内燃機関における排気ガスを浄化処理するための触媒成分を担持可能な触媒担体及びその製造方法に関する。

【従来の技術】

従来、例えばディーゼルエンジンの排気ガスを浄化する場合には、コージエライトによってハニカム状に形成した触媒担体と、その触媒担体に担持された触媒成分とを有するフィルターをディーゼルエンジンの排気側に接続し、このフィルターによって前記排気ガス中のカーボン、NO_x及びHC等を酸化分解するようになっている。

【発明が解決しようとする課題】

ところが、上記のフィルターにおける触媒担体は融点(1200~1300℃)の低いコージエライトによって形成されているため、フィルター内において、排気ガスの不均一な燃焼が生じて、局所的な温度上昇が生じると、触媒

BEST AVAILABLE COPY

担体が部分的に溶解する。そして、ディーゼルエンジンの使用が停止されて、フィルターが冷却された時、前記溶解部分から触媒担体にクラックが発生し、フィルターの機能が低下するという問題があった。

上記の問題を解決するため、触媒担体として耐熱性及び熱伝導性に優れた炭化珪素焼結体を使用することがすでに提案されている（特開昭62-45344号公報）。この4公報に開示された触媒担体においては、炭化珪素焼結体にコロイダルシリカを浸透させた後に高温で加熱することによって、焼結体内外における炭化珪素粒子の表面に触媒担体用のシリカ膜を形成するようになっている。

そのため、コロイダルシリカという特別な材料が必要になると共に、工程数が増加して手間がかかるばかりでなく、焼結体の内部の細孔がコロイダルシリカ等の塗布剤に閉塞され易く、焼結体の圧力損失が増大するという問題がある。

この発明は上記の事情を考慮してなされたものであって、その目的は炭化珪素焼結体の強度低下を招くことなく、極めて簡単な方法によって触媒担体の孔部内面に所望の厚さのシリカ膜を確実に形成することが可能な触媒担体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段及び作用】

上記の目的を達成するために、この発明では、予めハニカム状に形成した多孔質炭化珪素焼結体を酸化雰囲気にて所定温度で加熱することにより、この焼結体の孔部内面において前記焼結体の炭化珪素の一部を酸化して触媒担体用のシリカ膜を形成するようにしている。

又、炉の有効容積が $0.4m^3$ の場合、前記酸化雰囲気は炭化珪素焼結体に対して毎分1〜20ℓの割合で供給される空気によって形成され、かつ加熱温度及び加熱時間はそれぞれ $600\sim 1200^{\circ}C$ 及び $0.3\sim 10$ 時間に設定されることが望ましい。

上記の製造方法によって触媒担体を製造すると、多孔質炭化珪素焼結体の孔部内面において、炭化珪素の一部が酸化されて、炭化珪素結晶の表層部にシリカ膜が形成される。シリカ膜を含む多孔質炭化珪素焼結体の酸素濃度は $0.005wt\%$ から $2wt\%$ の範囲であることが必要である。酸素濃度が $0.005wt\%$ より少ないと、前記焼結体の孔部内面の表層に形成されるシリカ膜が薄く、貴金属元素を有する酸化物系触媒を担持させる場合に、前記シリカ膜が剥離し、前記酸化物系触媒と多孔質炭化珪素焼結体との密着性が悪く、担体に十分な強度を持たせることが困難になる。酸素濃度が $2wt\%$ より多いと、シリカ膜が厚くなり、母体の多孔質炭化珪素焼結体との熱膨張のミスマッチングが生じて強度の劣化を生じる。酸素濃度が $0.005\sim 0.1wt\%$ の範囲がより好ましい。

以下、この発明を図面に従って詳細に説明する。第1図及び第2図に示すように、触媒担体を構成する基材1は高い融点（ $\sim 3000^{\circ}C$ ）を有する多孔質炭化珪素焼結体によってハニカム状に形成されると共に、全体として円

柱状をなしている。そして、この基材1には軸線方向に平行に延びる多数のガス通過孔2が形成され、各ガス通過孔2の供給側及び排出側のいずれか一端が炭化珪素質の小片3によって交互に封止されている。この基材1において、各ガス通過孔2の内壁面には所定の酸素濃度（ $0.005\sim 2wt\%$ ）を有するシリカ膜が形成されている。

そこで、触媒担体の製造方法について説明すると、まず、炭化珪素粉末を主成分とする原料により、例えば本件出願人による特開昭61-259763号公報に記載された公知の方法に従って、所定の密度、曲げ強度、比表面積及び所定の酸素濃度（ $0.002\sim 0.8wt\%$ 、好ましくは $0.0024\sim 0.04wt\%$ ）を有するハニカム状基材1を焼成する。そして、この基材1を炭化珪素製の炉に入れた後、毎分1〜20ℓの空気を炉内に強制的に送り込んで循環させると同時に、炉内の温度を $0.3\sim 10$ 時間にわたって $600\sim 1200^{\circ}C$ の範囲の温度に保持する。

この加熱温度が $600^{\circ}C$ 未満であると、酸化反応が起こり難く、 $1200^{\circ}C$ を越えると、酸化反応が進みすぎて、シリカ膜が焼結体内部まで形成されて、強度低下を招く。

上記の加熱処理により、各ガス通過孔2の内壁面及び基材1の表面において、炭化珪素結晶の表層部が酸化され、所定の酸素濃度（ $0.005\sim 2wt\%$ ）のシリカ膜が形成される。このシリカ膜は前記空気量、加熱時間、加熱温度及び基材1の比表面積等に依存して変化するため、これらを制御することにより、所望の酸素濃度の均一なシリカ膜を形成できる。その後、前記シリカ膜に、白金に代表される白金族元素やその他の金属元素及びその酸化物等からなる酸化触媒を担持させれば、内燃機関等の排気ガス浄化用フィルターが形成される。

そして、排気ガスが排気通路4内において、第1図に矢印で示すように、その供給側から基材1内に導入されると、ガス通過孔2間の壁部により、排気ガス中のカーボンや灰等が濾過されると共に、シリカ膜上の触媒により、酸化される。そして、浄化された排気ガスが基材1から排出される。

尚、触媒を基材1のシリカ膜に担持させるには、下記の方法を使用できる。即ち、

(a) 触媒成分を含むスラリーを基材1の一端面側から吹き付ける。

(b) 触媒成分を含むスラリー中に基材1を数回浸漬する。この場合、触媒成分を基材1の中央部よりも両端部に多く担持させたり、その逆にしたりする。

(c) 触媒成分を含むスラリーを塗布する。

【実施例】

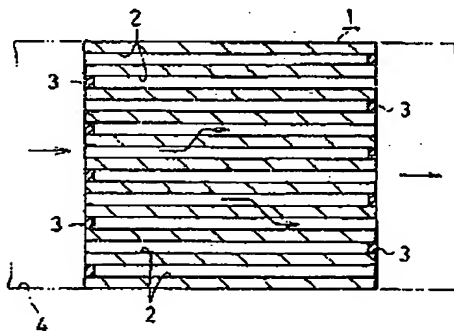
B型の結晶構造を有する炭化珪素粉末を主成分とする原料の押出成形加工により、密度が $1.2g/cm^3$ 、曲げ強度が $180kg/cm^2$ 、比表面積が $0.7m^2/g$ 、酸素濃度が $0.008wt\%$ のハニカム状基材1を形成し、この基材1を有効容積が $0.4m^3$ の炉内に入れ、その炉内に毎分1ℓの空気を強制的に供給しながら、 $800^{\circ}C$ で1時間にわたって加熱し

た。それにより、ガス通過孔2の内面全体に、酸素濃度として0.02wt%のシリカ膜が形成され、シリカ膜の形成後に基材1の曲げ強度が低下することもなかった。

【発明の効果】

以上詳述したように、請求項1記載の発明は炭化珪素焼結体の強度低下を招くことなく、極めて簡単な方法によって触媒担体の孔部内面に所望のシリカ膜を確実に形成することができるという優れた効果を発揮する。 *

【第1図】



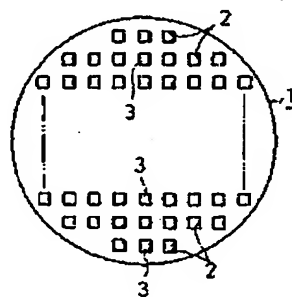
* また、請求項2及び3記載の発明は最適な厚さのシリカ膜が形成される触媒担体を得ることができるという優れた効果を発揮する。

【図面の簡単な説明】

第1図はこの発明の製造方法によって製造される触媒担体の断面図、第2図は側面図である。

1……基材、2……ガス通過孔。

【第2図】



* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the catalyst support characterized by oxidizing in some silicon carbide of said sintered compact in the pore inside of this sintered compact, and forming the silica film for catalyst support by heating the porosity silicon carbide sintered compact beforehand formed in the shape of a honeycomb at predetermined temperature in an oxidizing atmosphere.

[Claim 2] The oxygen density of the porosity silicon carbide sintered compact which the silica film for catalyst support is formed in the pore inside of the porosity silicon carbide sintered compact formed in the shape of a honeycomb, and contains the silica film is catalyst support characterized by being 0.005wt(s)% to 2wt(s)%.

[Claim 3] The oxygen in the porosity sintered compact containing said silica film is catalyst support according to claim 2 characterized by existing in the surface section of a silicon carbide crystal.

[Translation done.]

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Industrial Application]

This invention relates to the catalyst support which can support a catalyst component and its manufacture approach for carrying out purification processing of the exhaust gas in internal combustion engines, such as a diesel power plant.

[Description of the Prior Art]

In purifying the exhaust gas of the former, for example, a diesel power plant, the filter which has the catalyst support formed in the shape of a honeycomb by cordierite and the catalyst component supported by that catalyst support is connected to the exhaust side of a diesel power plant, and it carries out oxidative degradation of the carbon in said exhaust gas, NOX, HC, etc. with this filter.

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

However, since it is formed of cordierite with the low melting point (1200-1300 degrees C), if uneven combustion of exhaust gas arises in a filter and a local temperature rise arises, catalyst support will dissolve the catalyst support in the above-mentioned filter partially. And when use of a diesel power plant was suspended and a filter was cooled, the crack occurred in catalyst support from said dissolution part, and there was a problem that the function of a filter fell.

In order to solve the above-mentioned problem, using the silicon carbide sintered compact which was excellent in thermal resistance and thermal conductivity as catalyst support is already proposed (JP, 62-45344, A). In the catalyst support indicated by these four official reports, after making colloidal silica permeate a silicon carbide sintered compact, the silica film for catalyst support is formed in the front face of a sintered compact internal and external silicon carbide particle by heating at an elevated temperature.

Therefore, while a special ingredient called colloidal silica is needed, a routing counter increases, it not only takes time and effort, but the pore inside a sintered compact tends to be blockaded by paint, such as colloidal silica, and there is a problem that the pressure loss of a sintered compact increases.

It is in this invention being made in consideration of the above-mentioned situation, and that purpose offering the manufacture approach of the catalyst support [without causing the fall of a silicon carbide sintered compact on the strength] which can form the silica film of desired thickness in the pore inside of catalyst support certainly by the very easy approach.

[Means for Solving the Problem and its Function]

In order to attain the above-mentioned purpose, in the pore inside of this sintered compact, he oxidizes in some silicon carbide of said sintered compact, and is trying to form the silica film for catalyst support in this invention by heating the porosity silicon carbide sintered compact beforehand formed in the shape of a honeycomb at predetermined temperature in an oxidizing atmosphere.

Moreover, when the sensitive volume of a furnace is 3 0.4m, said oxidizing atmosphere is formed of the air supplied at a rate of per minute one to 20 ** to a silicon carbide sintered compact, and, as for whenever [stoving temperature], and heating time, it is desirable respectively to be set up in 600-1200 degrees C and 0.3 - 10 hours.

If catalyst support is manufactured by the above-mentioned manufacture approach, in the pore inside of a porosity silicon carbide sintered compact, some silicon carbide will oxidize and the silica film will be formed in the surface section of a silicon carbide crystal. The oxygen density of the porosity silicon carbide sintered compact containing the silica film needs to be the range of 0.005wt(s)% to 2wt(s)%. If there are few oxygen densities than 0.005wt(s)%, the silica film formed in the surface of the pore inside of said sintered compact is thin, when making the oxide system catalyst which has a noble-metals element support, said silica film will exfoliate, the wettability of said oxide system catalyst and a porosity silicon carbide sintered compact will be bad, and it will become difficult to give sufficient reinforcement for support. If there are more oxygen densities than 2wt(s)%, the silica film will become thick, mismatching of thermal expansion with the porosity silicon carbide sintered compact of a parent will arise, and strong degradation will be produced. The range of 0.006 - 0.1wt% has a more desirable oxygen density.

Hereafter, this invention is explained to a detail according to a drawing. As shown in a 1st [**] Fig. R> Fig. and Fig. 2, the base material 1 which constitutes catalyst support is making the shape of a cylinder as a whole while being formed in the shape of a honeycomb with the porosity silicon carbide sintered compact which has the high melting point (- 3000 degrees C). And the gas passage hole 2 of a large number prolonged in parallel is formed in the direction of an axis at this base material 1, and the closure of the any 1 edge by the side of supply of each gas passage hole 2 and discharge is carried out by turns by the wafer 3 of the quality of silicon carbide. In this base material 1, the silica film which has a predetermined oxygen density (0.005 - 2wt%) is formed in the internal surface of each gas passage hole 2.

Then, explanation of the manufacture approach of catalyst support first calcinates the honeycomb-like base material 1 which has a consistency, flexural strength, a predetermined specific surface area, and a predetermined, predetermined oxygen density (0.002 - 0.8wt%, preferably 0.0024 - 0.04wt%) with the raw material which uses silicon carbide powder as a principal component according to the well-known approach indicated by JP, 61-259763, A by this applicant. And the temperature in a furnace is held to the temperature of the range of 600-1200 degrees C over 0.3 - 10 hours at the same time it sends in compulsorily the air of per minute one to 20 ** in a furnace and circulates it, after putting this base material 1 into the furnace made from silicon carbide.

If oxidation reaction cannot occur easily that whenever [this stoving temperature] is less than 600 degrees C and 1200 degrees C is exceeded, oxidation reaction progresses too much, and the silica film will be formed to the interior of a sintered compact, and will cause a fall on the strength.

Of the above-mentioned heat-treatment, in the internal surface of each gas passage hole 2, and the front face of a base material 1, the surface section of a silicon carbide crystal oxidizes and the silica film of a predetermined oxygen density (0.005 - 2wt%) is formed. Since this silica film changes depending on the specific surface area of whenever [said air content, heating time, and stoving temperature], and a base material 1 etc., it can form the uniform silica film of a desired oxygen density by controlling these. Then, if the oxidation catalyst which becomes said silica film from the platinum group metals represented by platinum, other metallic elements,

its oxide, etc. is made to support, filters for exhaust gas purification, such as an internal combustion engine, will be formed.

And while carbon, HC, etc. in exhaust gas will be filtered by the wall between the gas passage holes 2 if introduced in a base material 1 from the supply side as exhaust gas shows in Fig. 1 by the arrow head in a flueway 4, it oxidizes according to the catalyst on the silica film. And the purified exhaust gas is discharged from a base material 1.

In addition, the following approach can be used in order to make the silica film of a base material 1 support a catalyst. Namely, (a) The slurry containing a catalyst component is blown from the end side of a base material 1.

(b) A base material 1 is immersed several times into the slurry containing a catalyst component. In this case, more catalyst components to both ends than the center section of the base material 1 are made to support, or are made into that reverse.

(c) Apply the slurry containing a catalyst component.

[Example]

It heated over 1 hour at 800 degrees C, 180kg/cm² and specific surface area having formed 0.7m²/g, the oxygen density having formed [the consistency / 1.2 g/cm³ and flexural strength] the 0.008wt(s)% honeycomb-like base material 1, and sensitive volume having put in this base material 1 in the furnace of 3 0.4m, and supplying the air of per minute 1 ** compulsorily in that furnace by extrusion-molding processing of the raw material which uses as a principal component the silicon carbide powder which has the crystal structure of beta mold. Thereby, the 0.02wt(s)% silica film was formed in the whole inside of the gas passage hole 2 as an oxygen density, and the flexural strength of a base material 1 did not fall after formation of the silica film.

[Effect of the Invention]

As explained in full detail above, invention according to claim 1 demonstrates the outstanding effectiveness that the desired silica film can be certainly formed in the pore inside of catalyst support by the very easy approach, without causing the fall of a silicon carbide sintered compact on the strength.

Moreover, invention claim 2 and given in three demonstrates the outstanding effectiveness that the catalyst support in which the silica film of the optimal thickness is formed can be obtained.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

The sectional view of catalyst support by which Fig. 1 is manufactured by the manufacture approach of this invention, and Fig. 2 are side elevations.

1 A base material, 2 .. Gas passage hole.

[Translation done.]

BEST AVAILABLE COPY

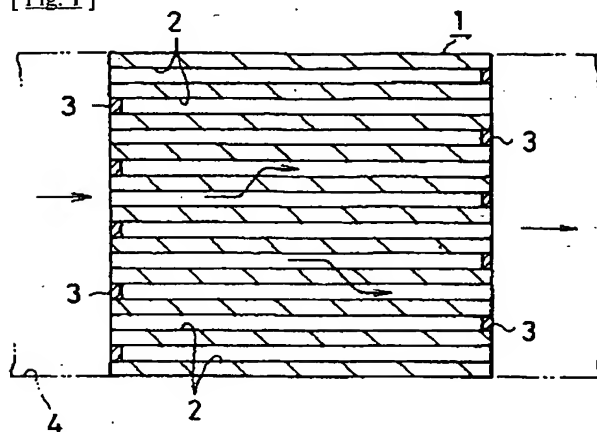
* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

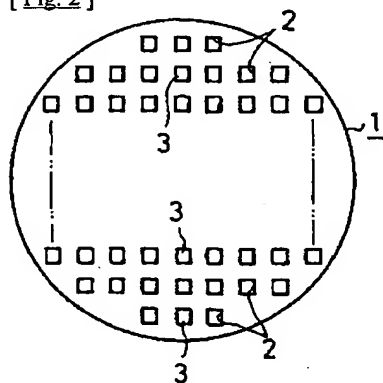
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Translation done.]

BEST AVAILABLE COPY